

# 和紙製造時に用いるトロロアオイ保存溶液中 のクレゾールの簡易測定法

小泉 貞之\* 上嶋 晃智\* 後反 克典\* 志摩 喬之\*\*

## Simple measurement of cresol included in the storage solution of sunset hibiscus for the Japan paper production

Sadayuki KOIZUMI\*, Akinori UEJIMA\*, Katsunori GOTAN\*  
and Takayuki SHIMA\*\*

The liquid extracted from the root of the hibiscus with water and it was sticky and has been used as a dispersant of Japan paper fiber material for a long time. However, it is limited at the production of hibiscuses time which are this natural dispersant, and it is necessary to save it in solution composed primarily of cresol. While a hibiscus is stored, the density of this preservation solution decreased, and it was necessary to convert it every year. Because cresol is industrial waste, it is expected that it leads to environmental degradation if it is drained into the natural world carelessly. It can revive by adding cresol of the thing to decrease, but it is necessary to judge density to some extent. Therefore, concentration measurement is enabled in the place that there is not of the analytical instrument if there is the simple density judgment method. In this study, I modified JIS K 0102 and devised the method that could easily measure cresol which saved a viscous material used at the time of Japanese paper production by viewing.

**Keywords :** Japan paper fiber, sunset hibiscuses, natural dispersant, cresol,

### 1. 緒言

越前和紙<sup>1)</sup>は1500年の伝統を誇る福井県の屈指の地場産業である。現在、今立地区全体で越前和紙の製造業社は70数社、その従業員数は600名であり、年間生産高8000t、売上高は50億円に達している。和紙<sup>2)</sup>は楮(コウゾ)・三桠(ミツマタ)・雁皮(ガンピ)などの植物の靱皮(ジンピ)繊維を主原料とし漉舟(スキブネ:和紙を漉く時に使う水槽)に、水・和紙繊維原料・トロロアオイ抽出液(ネリという天然の分散剤)を入れてよくかき回すことにより繊維原料を均一に分散させる。次に漉簀(スキズ)ですくい上げ、漉簀を前後左右に揺ると、水が漉簀から落ちるにつれて繊維が絡み合い、簀(ス)の上に薄い膜を形成させることができる。この操作を何度か繰り返すと簀

の上に紙が製造されてくる。これを乾燥させるとよく知られている和紙ができる。トロロアオイの粘着成分は、紙が製品化された段階では、粘性は感じられなくなる。

このトロロアオイの収穫時期は10月頃<sup>3)</sup>と限られているが、和紙は1年中生産される必要があるので、トロロアオイはクレゾール石鹼<sup>4)</sup>を希釈した溶液に浸して保存し、必要に応じて取り出し、使用している。このため、この天然分散であるネリを適当な化学物質、たとえばポリアクリルアミドなどに置き換えることも検討されたが、和紙の品質保持のためには不可能なことであった。

トロロアオイの保存溶液にはクレゾール(主に*m*-クレゾール)、植物性脂肪酸カリウム、グリセリンが適している<sup>4)</sup>。この保存溶液は半年程度で保存効果が劣化する。そ

\*物質工学科 \*\*東京工業大学

の主要因として、クレゾール濃度の減少が考えられる。また、クレゾールの排出規制<sup>5)</sup>により、従来までのような保存溶液の廃棄が困難になりつつある。保存溶液中のクレゾール濃度を簡易的に定量することにより、減少したクレゾール量を保存溶液に適宜添加するだけで、効率よく保存溶液の再生が可能となると考えられる。今回、JIS K 0102<sup>6)</sup>によるクレゾール定量法を改変し、クレゾール含有試料液に固体試剤を直接反応させることによって、クレゾール濃度の簡易的な定量法を考案した。この方法では、pHメータや吸光度計などの機器分析装置を必要とせず、単に試料溶液を希釈するのにメスシリンダーやビーカー・温度計と湯沸かし器があれば充分で、簡単に和紙製造現場で簡易にクレゾール濃度を測定できる方法である。

## 2. 実験

### 2.1 装置と試薬

pHの測定には、堀場社製のF-8ATを、吸光度の測定には、セントラル科学製のOPTIMA 301Aを用いた。温浴装置には、ダイテック社製のMPGを用いた。市販品のトロロアオイ保存溶液は大成工業㈱から購入した物を使用した。その他の試薬は市販品をそのまま使用した。

### 2.2 JIS K 0102 法と変法への検討

Fig.1にJIS K 0102のクレゾール測定法を示す。この方法の原理は、pH10のアンモニウム緩衝溶液内で、クレゾールに4-アミノアンチピリンを反応させ、ついでヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸を作用させてアンチピリン色素として発色させ510nmで定量している。今回の研究目的として最終的には、全ての反応試薬をポリ塩化ビニル製のチューブ状のパイプ容器内に封じ込めることにする。クレゾール濃度を測定する際には、このチューブに押しピン等で小さな穴をあけ、手で潰すことによって内部の空気を押しだし、潰れた状態のまま被測定試料溶液中で解放して、チューブ内に試料溶液を含ませ、発色させ、別に作成した色見本と比較することで、濃度を推定しようと考えている。

### 2.3 固体試剤直接添加法(変法)

今回、推奨する固体試剤直接添加法をFig.2に示す。2.2のJIS法では、pH10を制御するためにアンモニウム緩衝系を用いているが、先にも述べたように、全て固形試薬とするため、これに代わる物としてホウ砂-炭酸ナトリウム系を用いることにした。

乳鉢の中にホウ砂 38.1g、炭酸ナトリウム 42.4g、4-

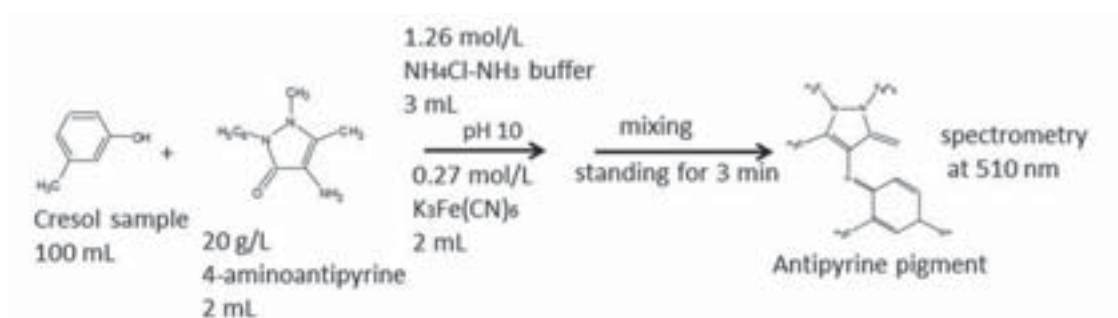


Fig.1 Operation scheme for the determination of cresol sample at JISK0102 method (JIS method)

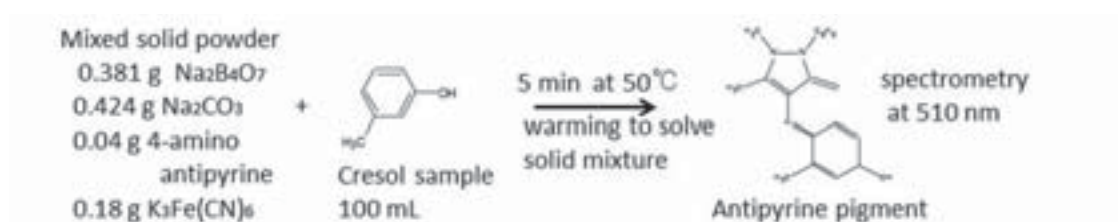


Fig.2 Operation scheme of solid reagents direct addition method for the determination of cresol sample (Recommendation method)

アミノアンチピリン 4.0g, ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム 13.0g を採取し, 細かく粉碎混合した.

100mL ビーカーにこの混合固形試料 1.025g をとり, そこにクレゾールを含む試料 100mL を入れ, すぐに 50℃ の湯浴槽に 5 分間浸漬させる. この加温の間に, 粉末の固体試料をかき回すことによって溶解させ, 試薬とクレゾールとを反応させ発色させる. この発色した溶液を吸収セルに移し, 別に, 空試験について操作を行い, 波長 510nm の吸光度を測定する.

### 3. 結果と考察

#### 3.1 JIS 法によるトロロアオイ保存溶液の劣化前後の溶液中のクレゾール濃度の測定

トロロアオイ保存溶液中のクレゾール濃度測定の適合性を知るために, 長年未使用まま放置し, 劣化した保存溶液中のクレゾール濃度を標準添加法で求めることとした. 保存溶液を 10000 倍に希釈した溶液を調製し, これに一定量のクレゾールを添加する標準添加法の各溶液を調製した. JIS K 0102 法に従い, 各溶液中の吸光度を測定した. 結果を Fig.3 に示す. 劣化したクレゾール石鹼溶液中のクレゾール濃度は 0.07mol/L であった. 同様に行っ

た新品の保存溶液のクレゾール濃度は 0.16mol/L であった. 長期に保存することによって半分程度までクレゾール濃度が減少していることが分かった.

また, 0.05ppm のクレゾール溶液を試料として JIS 法での各試薬濃度の検討を行ったところ, 4-アミノアンチピリンは 0.06 ~ 0.12mol/L の範囲で, ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウムは 0.27 ~ 0.50mol/L の範囲で測定値に影響が無く, 一定であることが分かった. 更に, 4-アミノアンチピリン溶液とヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム溶液をあらかじめ混合しておく, 吸光度が 4 割程度減少することも分かった. これは, 4-アミノアンチピリン溶液が酸化剤によって分解されているためと推定された. 一方, 今回検討している固体試剤直接方法は, 全て固体試薬からと考えており, このような試薬溶液の分解についての心配はない. また, 各試薬濃度のわずかな変化によって吸光度に大きな影響はなく, 取扱いが安易となった.

#### 3.2 固体試剤直接添加法における加温操作

JIS 法と異なり, 固体の試薬類を溶液に溶かし込むため, 攪拌だけでは, 均一な溶液にならなかった. 少々加温して試薬類を溶かすこととした. あまり高温だと試薬が分解する可能性があり, 低温であると溶解が進まない可能性

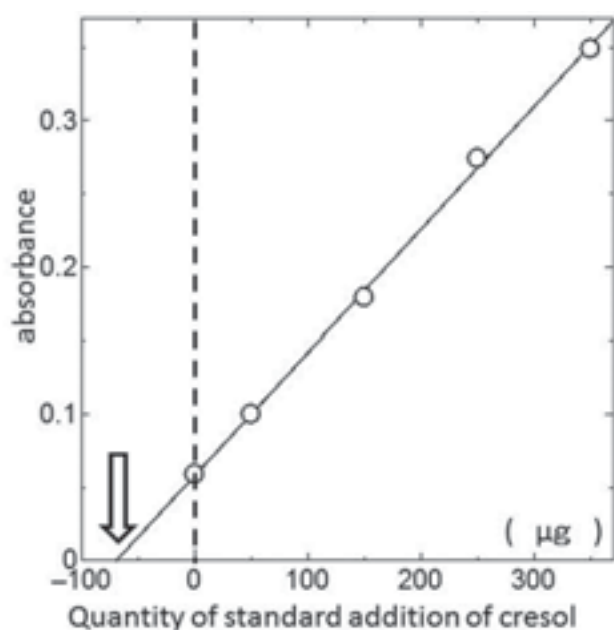


Fig.3 Determination of cresol in the preservation solution by the JIS method

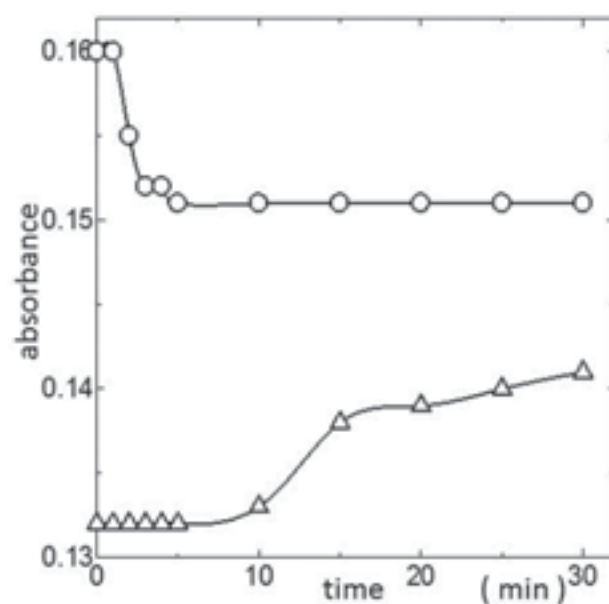


Fig.4 Effect of heating temperature and the warming time on the absorbance Cresol: 1.5 ppm  
○: 50℃, △: room temperature

もある。また、体積の膨張による誤差も生じない程度を考慮して50℃に加温することにした。Fig.4に50℃に加温した場合と室温のままの場合を示す。室温の場合、攪拌を続けても吸光度は一定とならず、徐々に大きくなっていくだけであったが、50℃に加温した場合、5分程度で吸光度は安定し、30分まで加温しても吸光度に変化はなかった。30℃以下では、室温と状況が変わらず、60℃以上となると取扱いが不便であるのと、各試薬の変質も予想されるので、加温については、50℃で5分間とした。

### 3.3 JIS法と固体試剤直接添加法による検量線の比較

両者の方法によるクレゾール0.5～2.5ppmの検量線をFig.5に示す。JIS法の方が少し高めにでるものの大きな違いが無く、クレゾールの定量に使用できる物と考えられる。JIS法は、pH10に調整する必要性と4-アミノアンチピリン溶液が不安定であるため、測定時に毎回調製する必要がある。しかし、固体試剤直接添加法では、ホウ砂と炭酸ナトリウムの比率は少々溶液の容積が変わろうと問題が無く、試薬の分解性も苦慮することなく操作が簡便とな

る。試薬の溶解に問題があるので、5分程度の加温操作が必要なだけで、全体的な時間は短縮された。

### 3.4 固体試剤の劣化の検討

粉碎混合した固体試剤の安定性を確かめるために、室温において混合した固体試剤をデシケーター中で放置し、日ごとに、一定量を採取して2.0ppmのクレゾール試料溶液中にこれを加え、吸光度の経日変化を測定した。結果をFig.6に示す。JIS法では、4-アミノアンチピリン溶液の不安定性が大きく影響し、4日目までに大きく増加したが、固体試剤直接添加法は、30日間を通して一定値を示し、固体試剤の劣化は見られなかった。また再現性もあることが確認された。

### 3.5 発色の安定性の検討

固体試剤直接添加法には、固体試薬を溶液に速やかに溶解させるために50℃で5分加温する操作がある。この加温操作がどのように影響するか検討した。結果をFig.7に示す。Fig.2に示す方法で検量線溶液を作成し測定した後、

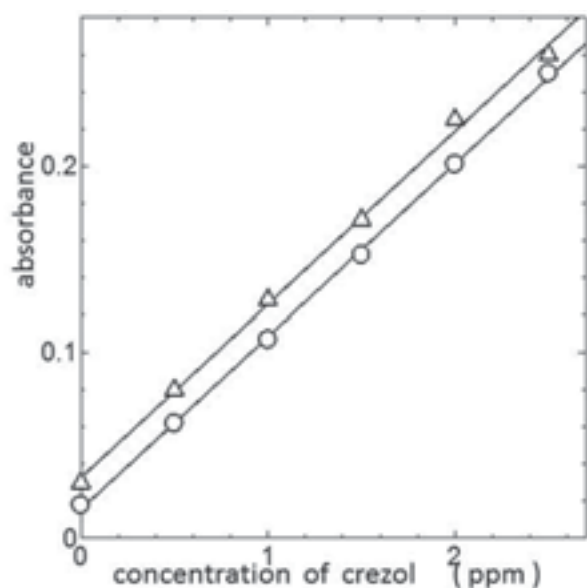


Fig.5 Comparison of calibrations for cresol between JIS method and the solid reagent direct addition method

○:solid reagent direct addition method  
△:JIS K 0102 method

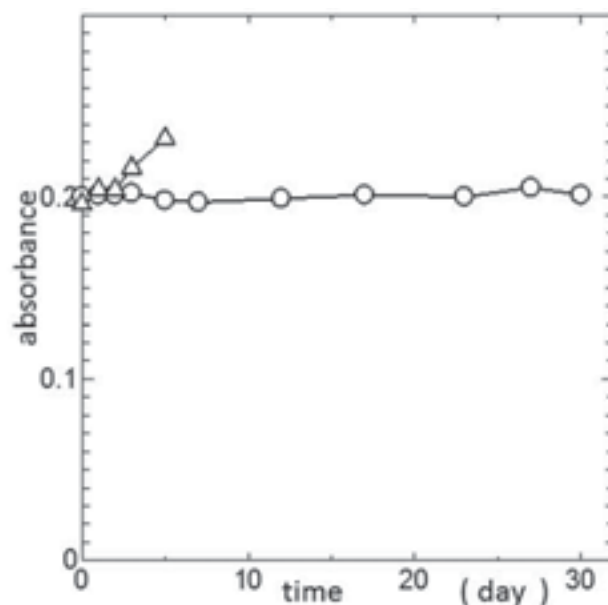


Fig.6 Stability comparison for reagents between JIS method and the solid reagent direct addition method

△:JIS K 0102 method,  
○:the solid reagent direct addition method,  
cresol:2.0 ppm



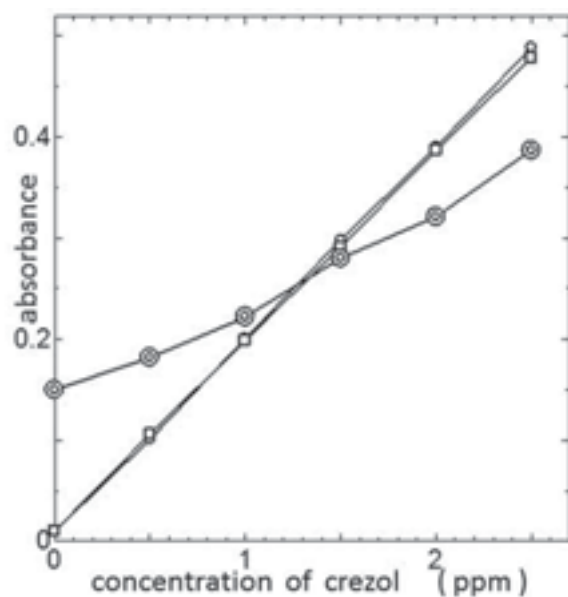


Fig.7 Stability comparison of the antipyrine color development

○:recommended method (A method),  
□:A method after the leaving at room temperature for 4 hrs,  
⊙:A method after the leaving at 50°C for 4 hrs

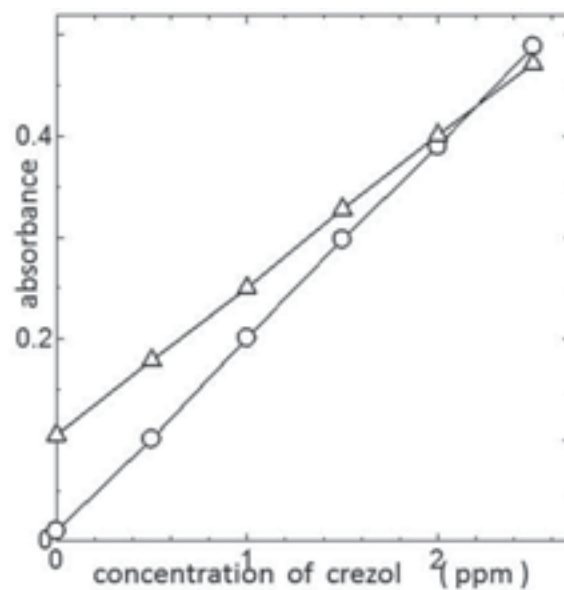


Fig.9 Calibration curves to change depending on progress of the time

△:48 hours later,  
○:just after the color development



Fig.8 Stability and color change of the antipyrine pigment

A:just after the color development  
B:Color change 48 hours later

4時間 50℃でこれらの検量線溶液を保存した場合と、室温で放置した場合を比較した。室温で4時間そのまま放置しても吸光度には変化がなかったが、50℃で保存した場合は、図に示されるように大きく変化し、適していないことが分かった。しかし、Fig.3に示されるように30分までは影響が認められないことから、5分程度の加温は全く影響が無いことが確認された。

室温では4時間放置されても問題はなかったが、48時間放置すると、Fig.8に示されるように、発色した溶液の色調が変化することが分かった。また、510nmでの吸光

度を測定したところ、Fig.9となり、48時間を経過すると検量線とならず、計測が不可能であることが分かった。したがって、Fig.8のような見本溶液は、コバルト塩やクロム塩、ニッケル塩などの、無機塩を混合して作成する必要があることが分かった。

### 3.6 固体試剤直接添加法の構成

予想される操作手順をFig.10に示す。試作した物をFig.11に示す。ポリ塩化ビニルパイプの封印には、テトラヒドロキシシラン溶液にポリ塩化ビニル粉末を溶解した物を用いた。また、このようにしてできた試作品の封印パイプを指で押しつぶし、水試料を取り込んだところ平均して約5.2mL吸い込むことができた。したがって、混合した粉碎試料を51mg程ずつ量り取る必要がある。和紙事業所によって、保存溶液の調整法は様々であろうが、約1%のクレゾール含有保存液を使用していると考えて概算すると、保存溶液を1000倍に希釈して、本法でクレゾール濃度を求める必要があると考えられる。今回は、試作の段階まで検討したが、実際の現場では多くの問題が生じると考えられる。

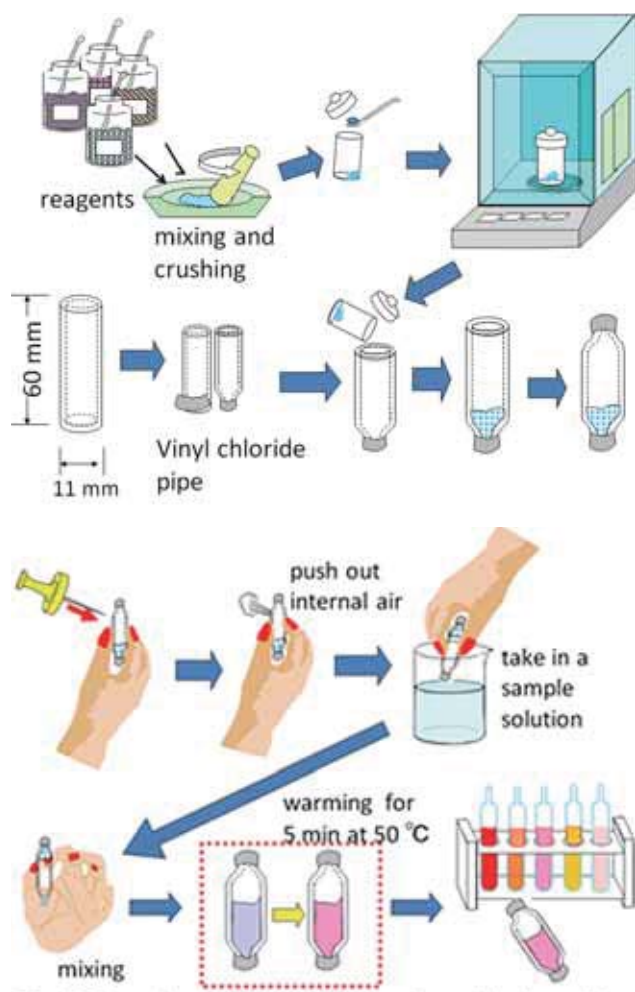


Fig.10 Procedure for measurement of cresol by the solid reagent direct addition method



Fig.11 Trial product of the solid reagent direct addition method

#### 4. 謝辞

この研究を遂行するにあたり、福井県和紙協同組合の方々には、共同研究費・トロロアオイ試料・クレゾール石鹼の提供や相談に応じて頂き、誠に感謝申し上げます。

#### 5. 参考文献

- 1) 越前和紙：福井県和紙工業協同組合ホームページ：  
<http://www.washi.jp/>
- 2) 阿波和紙 <http://www.awagami.or.jp/awawashi/genryo.html/genryo.html>
- 3) 武田薬品工業株式会社，京都薬用植物園：  
<http://www.takeda.co.jp/kyoto/area/plantno273.html>
- 4) クレゾール石ケン液 ケンコーコム  
[http://www.kenko.com/product/item/itm\\_7531268072.html](http://www.kenko.com/product/item/itm_7531268072.html)
- 5) 化学物質の初期リスク評価書 Ver. 1.0 No.94 クレゾール
- 6) 水の分析：日本分析化学会北海道支部著  
P330～P335 第3版 1991年発行